

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-048987

(43)Date of publication of application : 20.02.2001

(51)Int.Cl.

C08G 77/60
// C07F 7/08

(21)Application number : 11-224094

(71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 06.08.1999

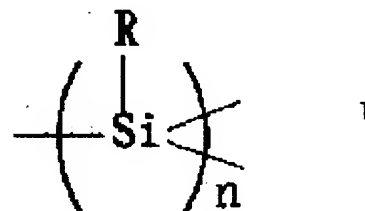
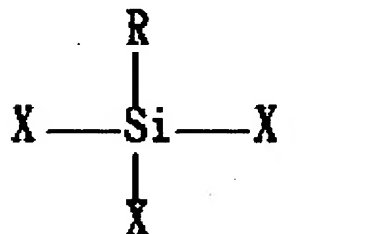
(72)Inventor : MURASE HIROAKI
FUJIKI TAKESHI

(54) PRODUCTION OF NETWORK POLYSILANE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject polysilane in excellent safety by using an apparatus of general purpose by treating a trihalosilane with a specific reducing agent in an aprotic solvent in the presence of a specific polymerization catalyst.

SOLUTION: (A) A trihalosilane of formula I (R is H, an alkyl, an aryl or the like; X is a halogen) (preferably phenyltrichlorosilane) is treated with (D) Mg or a Mg alloy in (B) an aprotic solvent (preferably tetrahydrofuran) in the presence of a Li salt and a metal halide to form a network polysilane of formula II (n is 2-1,000). Preferably the component B and the component C are previously dehydrated with a monohalosilane. For example, phenyltrichlorosilane as a raw material is reacted with the Mg or the Mg alloy by using granular magnesium, lithium chloride, zinc chloride and tetrahydrofuran to give a phenyl network polysilane having 1,490 weight-average molecular weight.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-48987

(P2001-48987A)

(43)公開日 平成13年2月20日(2001.2.20)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード*(参考)

C 0 8 G 77/60

C 0 8 G 77/60

4 H 0 4 9

// C 0 7 F 7/08

C 0 7 F 7/08

W 4 J 0 3 5

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平11-224094

(22)出願日

平成11年8月6日(1999.8.6)

(71)出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72)発明者 村瀬 裕明

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(72)発明者 藤木 剛

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(74)代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外8名)

最終頁に続く

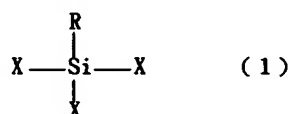
(54)【発明の名称】 ネットワークポリシランの製造方法

(57)【要約】

【課題】 安全性に優れ、しかも汎用の製造装置を用いて安価に所望のネットワークポリシランを製造しうる方法を提供する。

【解決手段】 ネットワークポリシランの製造方法であって、一般式(1)

【化1】



(式中、Rは、水素原子、アルキル基、アリール基またはシリル基を表す。Xは、ハロゲン原子を表し、3つのXは、それぞれ同一であってもあるいは異なってもよい。)で示されるトリハロシランを非プロトン性溶媒中でLi塩および金属ハロゲン化物の共存下にMgまたはMg合金を作用させることにより、一般式(2)

【化2】

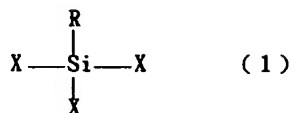


(式中、Rは、出発原料に対応して上記に同じである。nは、2~1000である。)で示されるネットワークポリシランを形成させることを特徴とする方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ネットワークポリシランの製造方法であって、一般式(1)

【化1】



(式中、Rは、水素原子、アルキル基、アリアル基またはシリル基を表す。Xは、ハロゲン原子を表し、3つのXは、それぞれ同一であってもあるいは異なってもよい。)で示されるトリハロシランを非プロトン性溶媒中でLi塩および金属ハロゲン化物の共存下にMgまたはMg合金を作用させることにより、一般式(2)

【化2】



(式中、Rは、出発原料に対応して上記に同じである。nは、2~1000である。)で示されるネットワークポリシランを形成させることを特徴とする方法。

【請求項2】 使用する非プロトン性溶媒、Li塩および金属ハロゲン化物が、予めモノハロシランにより脱水されていることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】 トリハロシランとしてフェニルトリクロロシランを使用することを特徴とする請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】 非プロトン性溶媒としてテトラヒドロフランを使用することを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ネットワークポリシランの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】ネットワークポリシランは、セラミックス前駆体、耐熱材料前駆体、フォトレジスト、有機感光体、光導波路、光メモリなどの機能性材料として注目されている。

【0003】従来、ネットワークポリシランの製造方法としては、直鎖状ポリシランと同様、金属ナトリウムなどのアルカリ金属を用いて、トルエン溶媒中のハロシラン類を100℃以上の温度で強力に攪拌し、還元的にカップリングさせる方法が知られている〔J. Am. Chem. Soc., 103(1981)7352〕。しかしながら、この方法は、空气中で発火するアルカリ金属を加熱し、強力に攪拌・分散させる必要があるため、工業的規模での生産に際しては安全性に大きな問題があった。

【0004】これらの諸欠点を克服すべく、ハロシラン

類を室温以下の温度で電極還元してネットワークポリシランを製造する方法が提案されている(特開平7-309953号公報)。

【0005】この方法は、室温で実施できるなど、安全性は大きく向上しているが、電源、電解槽などの特殊な反応装置が必要となるため、実用化を考えた場合には初期の設備投資が大きくなると予想される。

【0006】本発明の主な目的は、安全性に優れ、しかも汎用の製造装置を用いて安価に所望のネットワークポリシランを製造する新たな方法を提供することにある。

【0007】

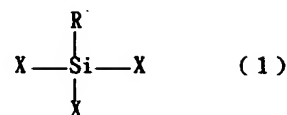
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の如き従来技術の現状に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、重合触媒としてLi塩および金属ハロゲン化物の共存下に、トリハロシランに還元剤としてMgまたはMg合金を作用させて還元する場合には、アルカリ金属などの危険性の高い還元剤を用いず、また攪拌しておくのみで反応が完結できるなど、従来技術の問題点が実質的に解消されるか乃至は大幅に軽減されることを見出した。また、反応液(非プロトン性溶媒と重合触媒の混合液)にモノハロシランを混入させておくことにより、非プロトン性溶媒と重合触媒に含まれる水分を除去した場合には、シロキサン結合(Si-O結合)の少ない(すなわち、酸素含有量の少ない)高純度のネットワークポリシランが得られることを見出した。

【0008】すなわち、本発明は、下記のネットワークポリシランの製造方法を提供するものである：

項1. ネットワークポリシランの製造方法であって、一般式(1)

【0009】

【化3】



【0010】(式中、Rは、水素原子、アルキル基、アリアル基またはシリル基を表す。Xは、ハロゲン原子を表し、3つのXは、それぞれ同一であってもあるいは異なってもよい。)で示されるトリハロシランを非プロトン性溶媒中でLi塩および金属ハロゲン化物の共存下にMgまたはMg合金を作用させることにより、一般式(2)

【0011】

【化4】



【0012】(式中、Rは、出発原料に対応して上記に

同じである。 n は、2～1000である。)で示されるネットワークポリシランを形成させることを特徴とする方法。

項2. 使用する非プロトン性溶媒、 Li 塩および金属ハロゲン化物が、予めモノハロシランにより脱水されていることを特徴とする項1に記載の方法。

項3. トリハロシランとしてフェニルトリクロロシランを使用することを特徴とする項1または2に記載の方法。

項4. 非プロトン性溶媒としてテトラヒドロフランを使用することを特徴とする項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【0013】

【発明の実施の形態】本願発明において、出発原料として使用する一般式(1)のトリハロシランにおいて、 R は、水素原子、アルキル基、アリール基またはシリル基を表す。アルキル基としては、炭素数1～10程度のものが挙げられ、これらの中でも炭素数1～6のものがより好ましい。アリール基としては、フェニル基、炭素数1～10のアルキル基を1つ以上置換基として有するフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。シリル基としては、ケイ素数1～10程度のものが挙げられ、これらの中でもケイ素数1～6のものがより好ましい。 R が上記のアルキル基、アリール基およびシリル基である場合には、その水素原子の少なくとも1つが、他のアルキル基、アリール基、シリル基などの官能基により置換されていてもよい。このような官能基としては、上記と同様なものが挙げられる。

【0014】また、一般式(1)において、 X は、ハロゲン原子(Cl 、 Br 、 I 、 F)を表す。ハロゲン原子としては、 Cl がより好ましい。また、3つのハロゲン原子は、それぞれが同一であってもあるいは相異なってもよい。

【0015】本発明においては、一般式(1)で表されるトリハロシランの1種を単独で使用してもよく、あるいは2種以上を混合使用してもよい。

【0016】反応に際しては、トリハロシランを溶媒に溶解して使用する。溶媒としては、非プロトン性溶媒が広く使用でき、より具体的には、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、プロピレンカーボネート、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、1,4-ジオキサン、塩化メチレンなどの極性溶媒；トルエン、キシレン、ベンゼン、 n -ペンタン、 n -ヘキサン、 n -オクタン、 n -デカン、シクロヘキサンなどの非極性溶媒が例示される。これらの溶媒は、単独でも、或いは2種以上の混合物としても使用できる。溶媒としては、極性溶媒の単独、2種以上の極性溶媒の混合物、極性溶媒と非極性溶媒との混合物が好ましい。極性溶媒と非極性溶媒との混合物を使用する場合には、前者：後者＝1：

0.01～20程度(重量比)とすることが好ましい。単独で或いは他の溶媒との混合物として使用する極性溶媒としては、テトラヒドロフランおよび1,2-ジメトキシエタンがより好ましい。

【0017】溶媒中のトリハロシランの濃度は、低すぎる場合には、重合反応が進行しにくく、また重合度が上がらなくなるのに対し、高すぎる場合には、重合したポリシランが析出するため、均一に反応が行なえなくなる。従って、溶媒中のトリハロシランの濃度は、通常0.1～10mol/l程度であり、好ましくは0.5～2.0mol/l程度である。

【0018】本発明で使用する Li 塩としては、 $LiCl$ 、 $LiNO_3$ 、 Li_2CO_3 、 $LiClO_4$ などが例示される。これらの Li 塩は、単独で使用しても良く、或いは2種以上を併用しても良い。これら Li 塩の中でも、 $LiCl$ が最も好ましい。

【0019】 Li 塩の濃度は、低すぎる場合には、反応の開始が不安定となり、場合によっては反応が停止する場合があるのに対し、高すぎる場合には、 Li 塩中に含まれる水分量が多くなり、生成物中のシロキサン結合($Si-O-Si$)の割合が多くなる。従って、溶媒中の Li 塩の濃度は、通常0.01～3mol/l程度であり、好ましくは0.05～1.0mol/l程度である。

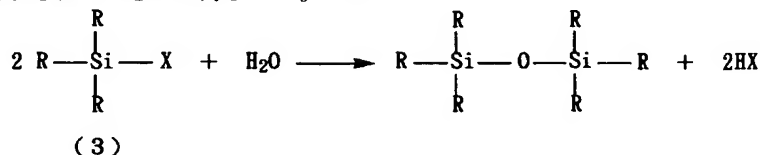
【0020】本発明で使用する金属ハロゲン化物としては、 $FeCl_2$ 、 $FeCl_3$ 、 $FeBr_2$ 、 $FeBr_3$ 、 $CuCl_2$ 、 $NiCl_2$ 、 $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 、 $ZnCl_2$ 、 $SnCl_2$ 、 $SnCl_4$ 、 $CoCl_2$ 、 VCl_2 、 $TiCl_4$ 、 $PdCl_2$ 、 $SmCl_2$ 、 SmI_2 などが例示される。これらの金属ハロゲン化物の中でも、 $FeCl_3$ 、 $ZnCl_2$ 、 $NiCl_2$ および $AlCl_3$ が好ましく、 $FeCl_3$ および $ZnCl_2$ がより好ましい。溶媒中の金属ハロゲン化物の濃度は、低すぎる場合には、反応が十分に進行しなくなり、一方、高すぎる場合には、反応速度が速くなり、副生成物である直鎖状ポリシランが生成してくる。従って、溶媒中の金属ハロゲン化物の濃度は、通常0.005～1.0mol/l程度であり、好ましくは0.02～0.5mol/l程度であり、より好ましくは0.05～0.2mol/l程度である。

【0021】本発明において還元剤として使用する Mg または Mg 系合金の形状は、反応を行いうる限り特に限定されないが、粉体、粒状体、リボン状体、切削片状体、塊状体、棒状体、平板などが例示され、これらの中でも、表面積の大きい粉体、粒状体、リボン状体、切削片状体などが好ましい。 Mg または Mg 系合金の使用量は、トリハロシランに対して Mg が理論量である1.5倍モル以上あればよいが、多すぎる場合には多量の Mg が未反応のまま残るため、廃棄すべき Mg 塩の量が多くなる。そのため、通常含まれる Mg 量としてトリハロシランの1.5～10倍モル程度であり、好ましくは3.

5

0～7.0 倍モル程度である。Mg 系合金を使用する場合には、合金中の Mg 以外の金属種類については特に限定されないが、Al、Zn などが好ましい。合金中の Mg の含有量は、80%以上であることが好ましい。

【0022】本発明において溶媒として使用する非プロトン性溶媒、および重合触媒として使用する Li 塩と金属ハロゲン化物は、予め一定量のモノハロシランを添加・混入することにより脱水されているのが好ましい。モ *



【0024】脱水剤（乾燥剤）として使用する一般式 (3) のモノハロシランにおいて、R および X は、モノマーである一般式 (1) のトリハロシランのそれと同様である。モノハロシランとしては、トリメチルクロロシランが好ましい。

【0025】モノハロシランの使用量は、溶媒および重合触媒中の水分量に応じて異なるため、溶媒および重合触媒を含む反応液中の水分量（溶媒および重合触媒中の全水分量）を予めカルフィッシャー法等により測定し、決定する。モノハロシランの使用量は、全水分量に対して 1.5～3.0 倍モル程度であり、好ましくは 1.8～2.5 倍モル程度である。

【0026】本発明を実施するにあたっては、例えば、密閉可能な反応容器に、Mg（または Mg 系合金）、重合触媒および溶媒を収容し、好ましくは機械的もしくは磁氣的に 30 分程度攪拌し、重合触媒を溶解させる。脱水剤（乾燥剤）であるモノハロシランを用いる場合には、この段階で加え、さらに 30 分程度攪拌する。次に、トリハロシランをゆっくりと滴下することにより、反応を行わせる。反応容器は、密閉できる限り、形状および構造についての制限は特にない。

【0027】反応容器内は、乾燥雰囲気であればよいが、乾燥した窒素または不活性ガス雰囲気であることが好ましく、さらに脱酸素し、乾燥した窒素雰囲気または不活性ガス雰囲気であることがより好ましい。

【0028】攪拌を行う場合には、一般の反応の場合と同様に、攪拌速度が大きいほど、均一に反応を行うことができるが、攪拌の回転数は 50～700 rpm 程度であるのが好ましく、100～400 rpm であるのがより好ましい。

【0029】反応時間は、トリハロシランの種類、Mg（および/または Mg 合金）および重合触媒の使用量などによって異なり得るが、30 分程度以上であり、通常 0.5～5 時間程度である。反応時間を調整することにより、ネットワークポリシランの分子量制御が可能となる。

【0030】反応温度は、通常 0℃から使用する溶媒の

6

*ノハロシランは、下記式のように溶媒などに含まれている水分と反応することにより脱水剤として働く。そのため、分子中にシロキサン結合の少ない（すなわち、酸素含有量が少ない）高純度のネットワークポリシランが得られる。

【0023】

【化 5】

沸点までの温度範囲内であり、好ましくは 20～100℃程度の範囲内である。

【0031】得られたネットワークポリシランは、3～10 倍量程度のメタノール等のアルコールで攪拌洗浄することにより、精製することが可能である。

【0032】本発明によって得られるネットワークポリシランの平均重合度は、通常 2～1000 であり、好ましくは 5～100 である。

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、下記のような顕著な効果が達成される。

(a) アルカリ金属などの危険性の高い還元剤を用いる必要がなく、ネットワークポリシランの安全な製造が可能である。

(b) 反応液を攪拌しておくのみで反応を完結できるなど、特殊な反応器を用いる必要がなく、ネットワークポリシランを安価に製造できる。

(c) 溶媒中に脱水剤（乾燥剤）として、モノハロシランを混入させておくことにより、シロキサン結合の少ない（すなわち、酸素含有量の少ない）高純度のネットワークポリシランが得られる。

【0034】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。

【0035】実施例 1

三方コックを装着した内容積 1 L の反応器に、粒状マグネシウム 22.8 g、塩化リチウム 12.5 g、塩化亜鉛 8.0 g を投入し、室温下（25℃）で乾燥アルゴンガスを反応器内に導入した。テトラヒドロフラン 400 ml を反応器に加え、約 30 分間攪拌した後、原料のフェニルトリクロロシラン 87.8 g（0.416 mol）をゆっくりと滴下し、20～30℃に保たれるように冷却しつつ、滴下速度を調節した。滴下が終了した後、室温で約 1 時間攪拌した。

【0036】反応終了後、反応液にイソプロピルエーテル 380 ml を加えて攪拌し、さらに水 20 ml を加え、反応を停止させた。この反応液を吸引濾過し、金属

塩を除去した。

【0037】エーテル層を、純水200ml、1N塩酸50ml、純水200ml（2回）の順に洗浄抽出した。エーテル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、エーテルを留去して粗ポリシラン43.7g（収率100%）を得た。

【0038】GPCにより分子量を測定した結果、重量平均分子量1490（平均重合度14程度）のフェニルネットワークポリシランであることがわかった。

【0039】実施例2

トリメチルクロロシラン6.0g（55.3mmol）をテトラヒドロフラン400mlの投入後に加える以外は実施例1と同様にして反応を行った。

【0040】その結果、重量平均分子量1560（平均重合度14程度）のフェニルネットワークポリシランが収率100%で得られた。

【0041】なお、IR吸収スペクトルにおいて、3100cm⁻¹のC-H伸縮による吸収に対する1100cm⁻¹のSi-O変角の吸収強度比を、実施例1および実施例2のサンプルについて記載する。

【0042】

	吸収強度比(Si-O/C-H)
実施例1	1.05
実施例2	0.92

このことより、実施例2のサンプルの方がSi-O吸収

強度が小さく、Si-O存在量が小さいといえる。

【0043】実施例3

原料のフェニルトリクロロシランを滴下する際の温度を還流温度（67℃）に保持する以外は実施例1と同様にして反応を行った。

【0044】その結果、重量平均分子量1560（平均重合度14程度）のフェニルネットワークポリシランが収率100%で得られた。

【0045】実施例4

10 原料としてメチルトリクロロシラン62.2g（0.416mol）を用いる以外は実施例1と同様にして反応を行った。

【0046】その結果、重量平均分子量950（平均重合度22程度）のメチルネットワークポリシランが収率100%で得られた。

【0047】実施例5

原料としてメチルトリクロロシラン31.1g（0.208mol）とフェニルトリクロロシラン43.9g（0.208mol）を用いる以外は実施例1と同様にして反応を行った。

20 【0048】その結果、重量平均分子量1410（平均重合度19程度）のメチルネットワークフェニルネットワーク共重合ポリシランが収率93%で得られた。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H049 VN01 VP10 VQ02 VQ07 VQ84
VR11 VR21 VS09 VS12 VS76
VT03 VT05 VT25 VU24 VU29
VU31 VU36 VV16 VW02 VW33
4J035 JA01 JB03